FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS EINES TRIAZOLOPYRIMIDIN-DERIVATES

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft funglzide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
 - 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

10 und

2) Tolyifluanid der Formel II,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

15

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit der Verbindung II und die Verwendung der Verbindung I mit der Verbindung II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

20

Die Verbindung I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

- Die Verbindung II, N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-p-tolylsulfamid, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist ebenfalls aus der Literatur bekannt (DE-AS 11 93 498; common name: Tolylfluanid).
- Mischungen von Triazolopyrimidinen mit anderen Wirkstoffen sind aus EP-A 988 790 und US 6 268 371 allgemein bekannt.

Die aus EP-A 988 790 bekannten synergistischen Mischungen werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, wie z. B. Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben. Die aus US 6 268 371 bekannten Mischungen werden als fungizid wirksam, besonders gegen Reispathogene, beschrieben. Die fungizide Wirkung der bekannten Mischungen gegen Schadpilze aus der Klasse der *Oomyceten* lässt jedoch zu wünschen übrig.

- Das biologische Verhalten von Oomyceten weicht deutlich von dem der Ascomyceten,

 Deuteromyceten, und Basidiomyceten ab, denn Oomyceten sind biologisch eher mit

 Algen als mit Pilzen verwandt. Daher sind Erkenntnisse zur fungiziden Aktivität von

 Wirkstoffen gegen "echte Pilze", wie Ascomyceten, Deuteromyceten, und Basidiomyceten nur sehr eingeschränkt auf Oomyceten übertragbar.
- Oomyceten verursachen wirtschaftlich bedeutsame Schäden an verschiedenen Kulturpflanzen. In vielen Regionen stellen Infektionen durch *Phytophthora infestans* im Kartoffel- und Tomatenanbau die bedeutendsten Pflanzenkrankheiten dar. Im Weinbau werden erhebliche Schäden durch Rebenperonospora verursacht.
- 20 Praktische Erfahrungen in der Landwirtschaft haben gezeigt, dass der wiederholte und ausschließliche Einsatz eines Einzelwirkstoffs bei der Bekämpfung von Schadpilzen in vielen Fällen zur schnellen Selektion von solchen Pilzstämmen führt, die gegen den betreffenden Wirkstoff eine natürliche oder adaptierte Resistenz entwickelt haben. Eine wirksame Bekämpfung dieser Pilze mit dem betreffenden Wirkstoff ist dann nicht mehr möglich.
 - Um die Gefahr der Selektion von resistenten Pilzstämmen zu verringern, werden heutzutage zur Bekämpfung von Schadpilzen bevorzugt Mischungen verschiedener Wirkstoffe eingesetzt. Durch Kombination von Wirkstoffen mit unterschiedlichen Wirkungsmechanismen kann der Bekämpfungserfolg über längere Zeit gesichert werden.

30

- Im Hinblick auf effektives Resistenzmanagement und eine wirkungsvolle Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen bei möglichst geringen Aufwandmengen, insbesondere von Schadpilzen aus der Klasse der *Oomyceten*, lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze zeigen.
- Demgemäss wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, dass sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I und der Verbindung II oder bei Anwendung der Verbindungen I und

der Verbindung II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen (synergistische Mischungen).

Die Mischungen der Verbindung I und der Verbindung II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Oomyceten und Basidiomyceten. Sie können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

10

15

20

25

Sie sind besonders geeignet für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschledenen Kulturpflanzen wie Bananen, Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Kartoffeln, Mais, Obstpflanzen, Roggen, Soja, Tomaten, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und insbesondere Reis, sowie einer Vielzahl von Samen.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Blumeria graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis an Äpfeln, Bipolaris- und Drechslera-Arten an Getreide, Reis und Rasen, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Mycosphaerella-Arten an Bananen, Erdnüssen und Getreide, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Pseudoperonospora-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

35

30

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der Oomyceten an verschiedenen Kulturpflanzen wie Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), insbesondere der Kraut- und Knollenfäule an Tomaten und Kartoffeln, die durch *Phytophthora infestans* verursacht wird, sowie des falschen Rebenmehltaus (Rebenperonospora), verursacht durch *Plasmopara viticola*.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Die Verbindung I und die Verbindung II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

- Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.
- 10 Als weitere Wirkstoffe im voranstehenden Sinne kommen insbesondere Fungizide ausgewählt aus den folgenden Gruppen in Frage:
 - · Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
 - Aminderivate wie Aldimorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Tridemorph,
 - Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil,
 - Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
 - Dicarboximide wie Myclozolin,

15

- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Mancozeb, Metam, Propineb, Polycarbamat, Ziram, Zineb,
 - Heterocylische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Penthiopyrad, Probenazol, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
 - Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
 - · Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
 - Schwefel oder Kupferfungizide,
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Phosphorige Säure, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Methylisothiocyanat, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,

- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl,
 Metominostrobin, Orysastrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid,
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

5

in einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen werden den Verbindungen I und II ein weiteres Fungizid III oder zwei Fungizide III und IV beigemischt.

Mischungen enthaltend die Verbindungen I und II und eine Komponente III sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Mischungen enthaltend die Verbindungen I und II als aktive Komponenten.

Die Verbindung I und die Verbindung II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindung I und die Verbindung II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 20:1 bis 1:20, insbesondere 5:1 bis 1:20 angewandt.

20

Die Komponenten III und ggf. IV werden gewünschtenfalls im Verhältnis von 20:1 bis 1:20 zu der Verbindung I zugemischt.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art der Verbindung und des gewünschten Effekts bei 5 g/ha bis 2500 g/ha, vorzugsweise 50 bis 1500 g/ha, insbesondere 50 bis 1200 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 900 g/ha, insbesondere 20 bis 750 g/ha.

30

40

Die Aufwandmengen für die Verbindung II liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 2500 g/ha, vorzugswelse 10 bis 1500 g/ha, insbesondere 40 bis 1000 g/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 200 g/100 kg, insbesondere 5 bis 100 g/100 kg verwendet.

Das Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen erfolgt durch die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindung I und der Verbindung II oder der Mischungen aus der Verbindung I und der Verbindung II durch Besprühen oder Bestäuben der Sa-

men, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen. Bevorzugt erfolgt die Applikation durch Besprühen der Blätter.

Die erfindungsgemäßen Mlschungen, bzw. die Verbindungen I und II können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

10

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kleselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

25

30

35

40

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ur-

sprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

5

20

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

25 A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

30 B) Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden In Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

35 C) Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

PCT/EP2005/002686 WO 2005/089554 8

- Emulsionen (EW, EO)
- 40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jewells 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.
- Suspensionen (SC, OD)
- 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.
- Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG) 50 Gew.-Telle der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
 - Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)
- 75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln so-20 wie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
 - 2. Produkte für die Direktapplikation

25

- Stäube (DP) H)
- 5 Gew.Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.
- 30 1) Granulate (GR, FG, GG, MG) 0.5 Gew-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.
- ULV- Lösungen (UL) 35 J) 10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.
- Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, 40

Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfin-

PCT/EP2005/002686

dungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

WO 2005/089554

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

15

25

10

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-%. Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

30 Die Verbindungen I und II, bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

- Blätter von Topfreben der Sorte "Riesling" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.
- Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet:

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

25
$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

30

40

- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, <u>15</u>, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

PCT/EP2005/002686

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
 - x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
1	Kontrolle (unbehandelt)	-	(88 % Befall)
2	ı	63	66
		16	55
3	II (Tolylfluanid)	63	21
		16	0

Tabelle B – erfindungsgemäße Mischungen

	g-gag-		
Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
4	l + II 63 + 16 ppm 4:1	94	66
5	I + II 16 + 63 ppm 1:4	83	64

15 *) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Mischungen in allen Mischungsverhältnissen deutlich besser wirksam sind, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

Patentansprüche

- 1. Fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen, enthaltend
- 5 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

und

2) Tolylfluanid der Formel II,

10

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- Fungizide Mischungen gemäß Anspruch 1, enthaltend die Verbindung der Formel II in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100.
 - 3. Mittel, enthaltend einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2.

20

4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer synergistisch wirksamen Menge der Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 behandelt.

25

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

- 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 5 g/ha bis 1000 g/ha aufwendet.
- 7. Verfahren gemäß Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Schadpilze aus der Klasse der *Oomyceten* bekämpft werden.

5

- 8. Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut anwendet.
- 9. Saatgut, enthaltend die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 300 g/100 kg.
- 10. Verwendung der Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines
 zur Bekämpfung von Schadpilzen geelgneten Mittels.